

PCT

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year) 23 November 2000 (23.11.00)		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2">To:</td> <td>S</td> <td>Th</td> <td>z.K.</td> <td>z.St.</td> <td>O</td> <td>6ch</td> </tr> <tr> <td colspan="2">CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH</td> <td colspan="2">SOPR. INNOVATION</td> <td colspan="2">NORM</td> <td>SB</td> <td>FSF</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Patente - Marken Bau 1042 - PB 15 D-45764 Marl ALLEMAGNE</td> <td colspan="2">R</td> <td colspan="2">DEGUSSA-HÜLS PATENTE &amp; MARKEN Standort Marl EM/02/WZ/A</td> <td>B</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>Kor</td> <td>L</td> <td colspan="2"></td> <td colspan="2"></td> <td>No</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>Schi</td> <td>Ra</td> <td colspan="2"></td> <td colspan="2"></td> <td>Abl</td> <td>AU</td> </tr> <tr> <td colspan="2"></td> <td>EV</td> <td>PSS</td> <td>termin:</td> <td colspan="3">30. NOV. 2000</td> </tr> <tr> <td colspan="2"></td> <td colspan="2"></td> <td colspan="3"></td> <td>→ HU</td> </tr> </table>						To:		S	Th	z.K.	z.St.	O	6ch	CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH		SOPR. INNOVATION		NORM		SB	FSF	Patente - Marken Bau 1042 - PB 15 D-45764 Marl ALLEMAGNE		R		DEGUSSA-HÜLS PATENTE & MARKEN Standort Marl EM/02/WZ/A		B	H	Kor	L					No	H	Schi	Ra					Abl	AU			EV	PSS	termin:	30. NOV. 2000										→ HU
To:		S	Th	z.K.	z.St.	O	6ch																																																								
CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH		SOPR. INNOVATION		NORM		SB	FSF																																																								
Patente - Marken Bau 1042 - PB 15 D-45764 Marl ALLEMAGNE		R		DEGUSSA-HÜLS PATENTE & MARKEN Standort Marl EM/02/WZ/A		B	H																																																								
Kor	L					No	H																																																								
Schi	Ra					Abl	AU																																																								
		EV	PSS	termin:	30. NOV. 2000																																																										
							→ HU																																																								
Applicant's or agent's file reference O.Z. 5448-WO		IMPORTANT NOTICE																																																													
International application No. PCT/EP00/02799	International filing date (day/month/year) 30 March 2000 (30.03.00)		Priority date (day/month/year) 12 May 1999 (12.05.99)																																																												
Applicant CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH et al																																																															

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
AU,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
BR,CA,CN,EP,IL,JP,NO,NZ,PL,RU

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 23 November 2000 (23.11.00) under No. WO 00/69936

## REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PT/EP 00/02799

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/34 C08F220/60 C08J7/18 A01N33/02 A01N37/12  
A01N37/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F A01N A61L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No(s)
X	<p>US 5 208 016 A (ASAOKO KOUICHIRO ET AL) 4 May 1993 (1993-05-04)</p> <p>column 1, line 45 -column 2, line 2 column 4, line 1 - line 26 column 5, line 25 - line 38 column 5, line 59 -column 6, line 16 * Beispiel 8 (reference example 8) * * Tabelle 5 - sample E * claims 1,2</p>	1-6, 11-16, 21-24
Y	<p>EP 0 862 858 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application page 2, line 53 -page 3, line 29 claims 1-14</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1-24

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

2 August 2000

10/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bettels, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 00/02799

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 872 512 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 21 October 1998 (1998-10-21) cited in the application column 6, line 29 -column 13, line 18 examples claims 1,2,4,5,7,9-22 -----	1-24

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/EP 00/02799

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5208016	A	04-05-1993		EP 0331528 A JP 2036106 A JP 2661241 B	06-09-1989 06-02-1990 08-10-1997
EP 0862858	A	09-09-1998		DE 19709075 A CA 2231101 A JP 10251350 A NO 980981 A US 5967714 A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998 19-10-1999
EP 0872512	A	21-10-1998		DE 19715449 A DE 19732586 A DE 19754565 A CA 2234538 A JP 10298320 A US 6001894 A	15-10-1998 04-02-1999 10-06-1999 14-10-1998 10-11-1998 14-12-1999

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

0992641

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference O.Z. 5448-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02799	International filing date (day/month/year) 30 March 2000 (30.03.00)	Priority date (day/month/year) 12 May 1999 (12.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 220/34		
Applicant CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 15 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 September 2000 (08.09.00)	Date of completion of this report 07 August 2001 (07.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/IPEA/409 (Box I)

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments)

the international application as originally filed.

the description, pages 1,5,10-13, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages 2-4,6-9,14-16, filed with the letter of 27 April 2000 (27.04.2000),  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-22, filed with the letter of 27 April 2000 (27.04.2000),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages \_\_\_\_\_

the claims, Nos. \_\_\_\_\_

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/EP 00/02, 95

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	6-9, 15-18	YES
	Claims	1-5, 10-14, 19-22	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-22	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

1.

Reference is made to the following documents:

D1: US-A-5 208 016

D2: EP-A-0 862 858.

2.

The subject matter of Claims 1-5, 10-14 and 19-22 is not novel (PCT Article 33(2)).

D1 describes antimicrobial substances and methods for producing same. In Example 8 (ref.ex. 8 in columns 6, 8) a monomeric mixture consisting of dimethylaminoethyl methacrylate (component I), dimethylaminopropyl acrylamide (component II) and ethylene is polymerised. The biocidal copolymers produced in this manner can be used in, *inter alia*, nappies and coatings (col. 5, line 59 - col. 6, line 3). With two tertiary amines as components I and II, D1, Example 8, corresponds to the preferred embodiment of the present application (see examples). The present wording of the present claims does not exclude the presence of further polymerisable monomer components. Thus, the subject matter of Claims 1-5, 10-14 and 19-22 is already known from D1.

3.

The subject matter of Claims 6-9 and 15-18 is not inventive (PCT Article 33(3)).

D2 is considered the **prior art closest** to the subject matter of the aforementioned claims. It discloses an antimicrobial copolymer containing t-butylaminoethyl acrylate - a secondary amine - and at least one further aliphatically unsaturated monomer. The secondary amine can be copolymerised with a plurality of other monomers, including those with primary, secondary or tertiary amino groups (p. 3, lines 11-49), wherein copolymerisation can take place directly on the substrate surface either with a radical initiator or by means of radiation-induced grafting (Examples 3, 4). The polymers produced in this manner are used for antimicrobial coating in the field of sanitation and hygiene and can also serve as paints.

The **distinguishing feature** between D2 and the present application is the use of a secondary amine - and not, as is demanded in the present case, that of a tertiary amine - as component I.

With respect to D2, the objective **problem** addressed by the present application must be considered that of providing an alternative microbicidal coating.

The **solution** is the use of component I.

The copolymerisation of a secondary amine (corresponding to component I) with a broad selection of olefinically unsaturated monomers is already known from D2. D2 also teaches that aliphatically unsaturated monomers with both primary, secondary and tertiary amino groups can be used as component II. It must be assumed that all of these substances can be used as equivalents in the sense of the application, such that any of these three different amines could replace any other in the polymers without affecting the antimicrobial effect. With respect to D1, which describes the combination of two unsaturated tertiary

amines, the present modification, that is, the replacement of a secondary amine by a tertiary amine, appears to be obvious in the attempt to obtain an alternative product and does not require any inventive step.

3a. Claims 15-18: Since the method known from D2 was merely able to be used by analogy on the compositions known from D1, the subject matter of these claims is not inventive.

3b. Claims 6-9: The antimicrobial coatings are not inventive either, for the reasons set forth in points 3 and 3a.

An inventive step can only be acknowledged in the present case if it can be proven in an appropriate manner, such as by the presentation of comparative examples, that the present polymers do have a technical effect such as an improved antimicrobial effectiveness compared to the closest prior art D2. Such proof (for example, the present examples compared to polymers produced according to D2) has not been provided sufficiently hitherto, such that at present it is not apparent that the present polymers do really have an improved antimicrobial effectiveness compared to D2. In particular, it is not clear that the results in the present application and those of D2 were achieved using the same test parameters (kind of bacterial suspension used in the test, temperature, concentration, duration):

a. D2 merely mentions an incubation of up to 3 hours (p. 5, line 52), after which the inactivity rate of the *Klebsiella pneumoniae* (Example 4, Table 1) not examined in the present case was 99.9% in all cases. D2 gives no details as to other bacterial suspensions used in the test or the precise duration of the incubation, such that the antimicrobial effect might be achieved considerably more quickly than in 3 hours.

b. With respect to *Pseudomonas aeruginosa*, the present Examples 2b and 4b describe a reduction in the bacterial count from  $10^7$  to  $10^4$ . An inactivity rate of 99.9% can be calculated therefrom after 60 minutes contact time. According to D2 (col. 7, lines 39-47), the inactivity rate in all examined cases of test bacteria - thus including *Pseudomonas aeruginosa* - is greater than 99%. The higher antimicrobial degree of effectiveness of the present polymers is therefore not at all clearly proven. An inventive step can only be acknowledged in the case of clear proof being provided.

**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

4.

Use Claims 19-22 should merely refer to substance Claims 1-5, since the aspect of the coating as per Claims 6-9 is already contained in their definition (PCT Article 6).

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

**NOTIFICATION OF ELECTION**  
**(PCT Rule 61.2)**

Date of mailing:  23 November 2000 (23.11.00)	Washington, D.C. ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
International application No.:  PCT/EP00/02799	Applicant's or agent's file reference:  O.Z. 5448-WO
International filing date:  30 March 2000 (30.03.00)	Priority date:  12 May 1999 (12.05.99)
Applicant:  OTTERS BACH, Peter et al	

**1. The designated Office is hereby notified of its election made:**

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

08 September 2000 (08.09.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election  was

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p><b>The International Bureau of WIPO</b>  <b>34, chemin des Colombettes</b>  <b>1211 Geneva 20, Switzerland</b></p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p><b>J. Zahra</b></p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
---	---



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C08F 220/34, 220/60, C08J 7/18, A01N 33/02, 37/12, 37/20</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/69936</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>23. November 2000 (23.11.00)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP00/02799</b>		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>30. März 2000 (30.03.00)</b>			
(30) Prioritätsdaten: <b>199 21 895.1 12. Mai 1999 (12.05.99) DE</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE).</b>			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>OTTERS BACH, Peter [DE/DE]; Zum Beuel 14, D-51570 Windeck (DE). KOSSMANN, Beate [DE/DE]; Ribbertstrasse 13, D-58091 Hagen (DE).</b>			
(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Patente – Marken, Bau 1042 – PB 15, D-45764 Marl (DE).</b>			

(54) Title: **ANTIMICROBIAL COPOLYMERS**

(54) Bezeichnung: **ANTIMIKROIELLE COPOLYMERE**

#### (57) Abstract

The invention relates to antimicrobial copolymers that are obtained by copolymerization of aliphatically unsaturated monomers that are functionalized by an ester group and at least singly by a tertiary amine group (component I) with another aliphatically unsaturated monomer that is at least singly functionalized by an amine group (component II), whereby component I and component II are different. Further aliphatically unsaturated monomers can be used as the component III for copolymerization. The antimicrobial polymers of the invention can be used as a microbicidal coating *inter alia* on hygiene articles or in the medical field as well as in lacquers and protective coatings.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Copolymere, die durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden. Zur Copolymerisation können als Komponente III weitere aliphatisch ungesättigte Monomere eingesetzt werden. Die antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Beschichtung u.a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet werden.

### Antimikrobielle Copolymere

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, erhältlich durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren mit Amino- und Esterfunktionalitäten, mit einem oder 5 mehreren aliphatisch ungesättigten aminofunktionalisierten Monomeren, ein Verfahren zur Herstellung der Copolymere und deren Verwendung.

Des Weiteren betrifft die Erfindung antimikrobielle Polymere, erhältlich durch Pfpfcpolymerisation von ester- und aminofunktionalisierten, aliphatisch ungesättigten 10 Monomeren, ein Verfahren zur Herstellung der Pfpfpolymere und deren Verwendung.

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und 15 Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den 20 Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im 25 Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

30

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

durch Pfropfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat, Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine 10 Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere, die durch Pfropfcopolymerisation von aliphatisch ungesättigten 15 Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

20

Die Copolymerisation der Komponenten I und II kann auch mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente III) durchgeführt werden.

Die Komponente I kann aus aliphatisch ungesättigten Monomeren bestehen, die in ihrer 25 Estergruppe mindestens einfach, bevorzugt durch eine tertiäre Aminogruppe aminofunktionalisiert sind. Besonders bevorzugte Monomere für Komponente I sind Acrylsäureester oder Metacrylsäureester, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind. Die bevorzugte Position der Aminogruppe ist auch hier in der Esterfunktion.

30

Die erfindungsgemäß eingesetzten, mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren der Komponenten I oder II können

Als Comonomerbausteine für Komponente I eignen sich z.B. Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylester.

Für Komponente II eignen sich alle aliphatisch ungesättigten Monomere, die zumindest eine Aminofunktion besitzen. Diese Aminofunktion kann primär, sekundär, tertiär oder quartär sein.

10 Als aliphatisch ungesättigte Monomere mit zumindest einer primären Aminofunktion eignen sich z.B. 1-Amino-2-propen, N-6-Aminohexyl-2-propenamid, N-3-Aminopropylmethacrylamid-hydrochlorid, Methacrylsäure-2-aminoethylester-hydrochlorid und 3-Aminopropyl-vinylether.

15 Als Comonomerbausteine mit mindestens einer sekundären Aminofunktion eignen sich, neben den in den europäischen Anmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 beschriebenen sekundäraminofunktionalisierten Acryl- bzw. Methacrylsäureestern, z.B. 3-Phenylmethylamino-2-butensäureethylester, 3-Ethylamino-2-butensäureethylester, 3-Methylamino-2-butensäureethylester, 3-Methylamino-1-phenyl-2-propen-1-on, 2-Methyl-N-4-methylamino-1-anthrachinoyl-acrylamid, N-9,10-Dihydro-4-(4-methylphenylamino)-9,10-dioxo-1-anthrachinyl-2-methyl-propenamid, 2-Hydroxy-3-(3-triethoxysilylpropylamino)-2-propensäurepropylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyl)-phenoxy)-2-propanolhydrochlorid, 3-Phenylamino-3-methyl-2-butensäure-ethylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyl)-phenoxy)-2-propanolhydrochlorid, 2-Acrylamido-2-methoxyessigsäuremethylester, 2-Acetamidoacrylsäuremethylester, Acrylsäure-tert.-butylamid, 2-Hydroxy-N-2-propenyl-benzamid, N-Methyl-2-propenamid.

Aliphatisch ungesättigte Monomere mit zumindest einer tertiären Aminofunktion sind z.B. Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester, 30 Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylester.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die antimikrobiellen Polymere durch Pfpolymerisation eines Substrats mit den Komponenten I und II bzw. I, II und III erhalten werden. Die Pfpolymerisation des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, 5 wie die bereits genannten Kunststoffe eingesetzt werden.

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfpolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise ist die Aktivierung des Substrats 10 vor der Pfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflamung, Ozonisierung, elektrische Entladung der  $\gamma$ -Strahlung, eingesetzte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

15 Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170- 400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, 20 vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

Die Aktivierung der Standardpolymeren mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit 25 einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder 30 Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der

haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 µm betragen können.

5 Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierte Oberflächen aufgebrachten Monomeren (Komponenten) kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250  
10 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

15 Weiterhin lässt sich eine Ppropfcopolymerisation auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Ppropfpolymerisation von eingekochten Monomer- und Initiatormolekülen beruht.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten antimikrobiellen Copolymeren aus den  
20 Komponenten I und II bzw. I, II und III zeigen auch ohne Ppropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Ppropfung direkt auf der Substratoberfläche angewendet, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich  
25 u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone,  $\alpha$ -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder  $\gamma$ -Strahlung erfolgen.

30

### **Verwendung der modifizierten Polymersubstrate**

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymeren zur Herstellung von antimikrobiell

- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- 5 - Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- Maschinenteile: Klimaanlagen, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- 10 - Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

15

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

20

Beispiel 1:

6 ml Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 6 ml Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g 25 Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Röhren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 30 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt.

5 Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

Beispiel 3:

5 ml Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 7 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzstrom auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Röhren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.

Beispiel 3a:

20 0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

25 Beispiel 3b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 5a:

5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  abgefallen.

10 Beispiel 5b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

15

Beispiel 6:

4 g Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 4 g Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich), 2,5 g Butylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 65 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 6a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 6 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

**Patentansprüche:**

1. Antimikrobielle Copolymeren, erhältlich durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine 5 tertäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind.
- 10 2. Antimikrobielle Copolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente III) durchgeführt wird.
- 15 3. Antimikrobielle Copolymeren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente II aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die mindestens einfach durch eine tertäre Aminogruppe funktionalisiert sind.
- 20 4. Antimikrobielle Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente I aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert sind.
- 25 5. Antimikrobielle Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente I aus Acrylsäureester oder Methacrylsäureestern besteht, die mindestens einfach durch eine tertäre Aminogruppe funktionalisiert sind.
- 30 6. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

11. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymeren durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind.

12. Verfahren nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente III) durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,

dadurch gekennzeichnet,

daß Komponente II aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

daß Komponente I aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert sind.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,

daß Komponente I aus Acrylsäureester oder Methacrylsäureestern besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

daß für Komponente I und II jeweils durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte aliphatisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel



22. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
- 5 23. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
- 10 24. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No  
PCT/00/02799

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/34 C08F220/60 C08J7/18 A01N33/02 A01N37/12  
A01N37/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A01N A61L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 5 208 016 A (ASAOKO KOUICHIRO ET AL) 4 May 1993 (1993-05-04)</p> <p>column 1, line 45 -column 2, line 2 column 4, line 1 - line 26 column 5, line 25 - line 38 column 5, line 59 -column 6, line 16 * Beispiel 8 (reference example 8) * * Tabelle 5 - sample E * claims 1,2</p> <p>---</p>	1-6, 11-16, 21-24
Y	<p>EP 0 862 858 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application page 2, line 53 -page 3, line 29 claims 1-14</p> <p>---</p> <p>---</p>	1-24

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 2000

Date of mailing of the international search report

10/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bettels, B

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Informa patent family members

In application No  
PCT/00/02799

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5208016	A 04-05-1993	EP 0331528	A	06-09-1989
		JP 2036106	A	06-02-1990
		JP 2661241	B	08-10-1997
EP 0862858	A 09-09-1998	DE 19709075	A	10-09-1998
		CA 2231101	A	06-09-1998
		JP 10251350	A	22-09-1998
		NO 980981	A	07-09-1998
		US 5967714	A	19-10-1999
EP 0872512	A 21-10-1998	DE 19715449	A	15-10-1998
		DE 19732586	A	04-02-1999
		DE 19754565	A	10-06-1999
		CA 2234538	A	14-10-1998
		JP 10298320	A	10-11-1998
		US 6001894	A	14-12-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen  
PCT/EP 00/02799

## A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/34 C08F220/60 C08J7/18 A01N33/02 A01N37/12  
A01N37/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F A01N A61L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 208 016 A (ASAOKOUICHIRO ET AL) 4. Mai 1993 (1993-05-04)  Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 2, Zeile 2 Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 26 Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 38 Spalte 5, Zeile 59 - Spalte 6, Zeile 16 * Beispiel 8 (reference example 8) * * Tabelle 5 - sample E * Ansprüche 1,2 --- EP 0 862 858 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 53 - Seite 3, Zeile 29 Ansprüche 1-14 --- -/--	1-6, 11-16, 21-24  1-24
Y		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. August 2000

10/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bettels, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur gleichen Patentfamilie gehören:

In.  als Aktenzeichen

PCT/EP 00/02799

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5208016	A 04-05-1993	EP	0331528 A	06-09-1989
		JP	2036106 A	06-02-1990
		JP	2661241 B	08-10-1997
EP 0862858	A 09-09-1998	DE	19709075 A	10-09-1998
		CA	2231101 A	06-09-1998
		JP	10251350 A	22-09-1998
		NO	980981 A	07-09-1998
		US	5967714 A	19-10-1999
EP 0872512	A 21-10-1998	DE	19715449 A	15-10-1998
		DE	19732586 A	04-02-1999
		DE	19754565 A	10-06-1999
		CA	2234538 A	14-10-1998
		JP	10298320 A	10-11-1998
		US	6001894 A	14-12-1999

11

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM**  
**GEBIET DES PATENTWESEN**

**PCT**

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 08 AUG 2001  
WIPO

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  O.Z. 5448-WO	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen  PCT/EP00/02799	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  30/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)  12/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F220/34		
Anmelder  CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATIO		

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 15 Blätter.</p>
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorität</li> <li>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li> <li>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li> </ul>

Datum der Einreichung des Antrags  08/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  07.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bettels, B  Tel. Nr. +31 70 340 4262



**I. Grundlag des Berichts**

1. Hinsichtlich der **B** standteil der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17): B schreibung, Seiten:*

1,5,10-13 ursprüngliche Fassung

2-4,6-9,14-16 eingegangen am 05/05/2001 mit Schreiben vom 27/04/2000

**Patentansprüche, Nr.:**

1-22 eingegangen am 05/05/2001 mit Schreiben vom 27/04/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäures** Sequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02799

Zeichnungen, Blatt:

5.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

## 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 6-9,15-18
	Nein: Ansprüche 1-5,10-14,19-22
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche -/-
	Nein: Ansprüche 1-22
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-22
	Nein: Ansprüche -/-

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
siehe Beiblatt

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach R gel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Novitität, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1.

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US5208016      D2: EP862858.

2.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-5, 10-14 und 19-22 ist nicht neu im Sinne von Artikel 33(2) PCT.

D1 beschreibt antimikrobielle Substanzen und deren Herstellungsverfahren. In Beispiel 8 (ref.ex. 8 in Spalten 6,8) wird eine monomere Mischung polymerisiert, die aus Dimethylaminoethylmethacrylat (Komponente I), Dimethylaminopropylacrylamid (Komponente II) und Ethylen besteht. Die so hergestellten bioziden Copolymeren finden Anwendung in u.a. Windeln und Beschichtungen (Sp.5, Z.59 - Sp.6, Z.3). D1, Bsp. 8, entspricht mit zwei tertiären Aminen als Komponente I und II der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung (siehe Beispiele). Die gegenwärtige Formulierung der vorliegenden Ansprüche schließt die Gegenwart weiterer polymerisierbarer Monomerkomponenten nicht aus. Damit ist der Gegenstand der Ansprüche 1-5, 10-14 und 19-22 bereits aus D1 bekannt.

3.

Der Gegenstand der Ansprüche 6-9 und 15-18 ist nicht erfinderisch im Sinne von Artikel 33(3) PCT.

D 2 wird als **nächstliegender Stand der Technik** gegenüber dem Gegenstand der genannten Ansprüche angesehen. Es offenbart ein antimikrobielles Copolymer, das t-Butylaminoethylacrylat - ein sekundäres Amin - und wenigstens ein weiteres aliphatisch ungesättigtes Monomer enthält. Das sekundäre Amin kann mit einer Vielzahl anderer Monomere copolymerisiert werden, darunter auch solche mit primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen (S.3, Z.11-49) wobei die Copolymerisation entweder mit einem Radikalinitiator oder auch durch strahlungsinduzierte Propfung direkt auf der Substratoberfläche ablaufen kann (Beispiele 3,4). Die so erzeugten Polymere werden

verwendet zur antimikrobiellen Beschichtung im Sanitär- und Hygienebereich und können weiterhin als Anstriche dienen.

**Unterscheidungsmerkmal** zwischen D 2 und der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung eines sekundären Amins - und nicht wie im vorliegenden Fall gefordert die eines tertiären Amins als Komponente I.

Im Hinblick auf D2 muß die objektive **Aufgabe** der vorliegenden Anmeldung als die Bereitstellung einer alternativen mikrobiziden Beschichtung formuliert werden.

**Lösung** ist die Verwendung von Komponente I.

Die Copolymerisation eines (Komponente I entsprechenden) sekundären Amins mit einer breiten Auswahl olefinisch ungesättigter Monomerer ist bereits aus D2 bekannt. D2 lehrt weiterhin, daß als Komponente II aliphatisch ungesättigte Monomere mit sowohl primären, sekundären als auch tertiären Aminogruppen verwendet werden können. Danach muß davon ausgegangen werden, daß alle diese Substanzen gleichwertig brauchbar im Sinne der Anmeldung sind, so daß jedwede dieser drei verschiedenen Amine ein anderes in den Polymeren unter Beibehalt der antimikrobiellen Wirkung ersetzen könnte. Im Hinblick auf D1, das die Kombination zweier ungesättigter tertiärer Amine beschreibt, erscheint die vorliegende Modifikation, d.h der Ersatz eines sekundären durch ein tertiäres Amin, als offensichtlich in dem Bestreben, ein alternatives Produkt zu erhalten, ohne daß dies irgendeiner erfinderischen Tätigkeit bedürfte.

3a. Ansprüche 15-18: da das aus D2 bekannte Verfahren lediglich durch Analogieschluß auf die aus D1 bekannten Zusammensetzungen angewendet werden konnte, ist der Gegenstand dieser Ansprüche nicht erfinderisch.

3b. Ansprüche 6-9: auch die antimikrobiellen Beschichtungen sind aus den unter 3 und 3a dargelegten Gründen nicht erfinderisch.

Eine erfinderische Tätigkeit kann im vorliegenden Fall nur dann anerkannt werden, wenn ein - im Vergleich zum nächstliegenden Stand der Technik D2 - technischer Effekt, etwa eine verbesserte antimikrobielle Wirksamkeit der vorliegenden Polymere in geeigneter Weise belegt werden kann, etwa durch das Vorlegen von Vergleichsbeispielen. Ein solcher Beleg (etwa vorliegende Beispiele im Vergleich zu nach D2 bereiteten Copolymeren) ist bislang in nur unzureichender Weise erbracht worden, so daß augenblicklich nicht nachvollziehbar ist, daß die vorliegenden Polymere auch wirklich eine gegenüber D2 verbesserte antimikrobielle Wirksamkeit haben. Insbesondere ist es nicht eindeutig, daß die Ergebnisse in der vorliegenden Anmeldung und die aus D2 auch nach denselben Testparametern (Art der Testkeimsuspension, Temperatur, Konzentration, Zeitdauer)

erzielt worden sind:

a. In D2 wird lediglich von Inkubierung bis zu 3 Stunden (S. 5, Z. 52) gesprochen, nach der die Inaktivierungsrate bei der im vorliegenden Fall nicht untersuchten Klebsiella pneumoniae (Beispiel 4, Tabelle 1) in allen Fällen 99.9% beträgt. Detaillierte Angaben über andere Testkeimsuspensionen sowie die genaue zeitliche Dauer der Inkubierung fehlen in D2, so daß der antimikrobielle Effekt auch erheblich schneller als in 3h erreicht werden könnte.

b. Bzgl. Pseudomonas aeruginosa beschreibt das vorliegende Beispiel 2b und 4b eine Abnahme der Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$ . Daraus errechnet sich eine Inaktivierungsrate von 99.9% nach 60 Minuten Kontaktzeit. Laut D2 (Sp. 7, Z. 39-47) liegt die Inaktivierungsrate in allen untersuchten Fällen von Testkeimen - so auch Pseudomonas aeruginosa - bei mehr als 99%. Damit ist der höhere antimikrobielle Wirkungsgrad der vorliegenden Polymere also keinesfalls eindeutig bewiesen.

Eine erfinderische Tätigkeit kann nur im Falle eindeutiger Belege anerkannt werden.

**Zu Punkt VIII**

**Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

4.

Die Ansprüche zur Verwendung 19-22 sollten lediglich auf die Stoffansprüche 1-5 bezogen werden, da der Aspekt der Beschichtung gemäß Ansprüchen 6-9 bereits in ihrer Definition enthalten ist (Art. 6 PCT).

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

5

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das 10 hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell 15 ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,“ (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homo- und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten 20 Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

Antimikrobielle Terpolymere, die aminofunktionalisierte Monomere, einen hohen Anteil an 25 Ethylen und ggf. weiteren Monomeren enthalten, sind aus US 5 208 016 bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln. Diese sollen ggf. als Beschichtung die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

30 Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Copolymerisation mehrerer Komponenten von aliphatisch, ungesättigten Monomeren, von denen Komponente I durch Estergruppen und tertiäre Aminogruppen und Komponente II durch Aminogruppen funktionalisiert sind, bzw.

durch Ppropfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat, Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von aliphatisch, ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine 10 Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere, die durch Ppropfcopolymerisation von aliphatisch ungesättigten 15 Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

20

Die erfindungsgemäßen Copolymere werden durch Copolymerisation ausschließlich der Komponenten I und II hergestellt. Die Verwendung von weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren ist nicht erforderlich.

Die Komponente I kann aus aliphatisch ungesättigten Monomeren bestehen, die in ihrer 25 Estergruppe mindestens einfach, bevorzugt durch eine tertiäre Aminogruppe aminofunktionalisiert sind. Besonders bevorzugte Monomere für Komponente I sind Acrylsäureester oder Metacrylsäureester, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind. Die bevorzugte Position der Aminogruppe ist auch hier in der Esterfunktion.

30

Die erfindungsgemäß eingesetzten, mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren der Komponenten I oder II können

einen Kohlenwasserstoffrest von bis zu 50, bevorzugt bis zu 30, besonders bevorzugt bis zu 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Substituenten der Aminogruppe können aliphatische oder vinyliche Kohlenwasserstoffreste wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Acrylreste oder cyclische Kohlenwasserstoffreste wie substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Cyclohexylreste mit 5 bis zu 25 Kohlenstoffatomen aufweisen. Weiterhin kann die Aminogruppe auch durch Keto- oder Aldehydgruppen wie Acryloyl- oder Oxogruppen substituiert sein. In jedem Fall enthalten die Monomere der Komponente I eine Estergruppe.

Um eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, sollten die 10 erfindungsgemäß eingesetzten Monomere der Komponenten I oder II eine Molmasse von unter 900, bevorzugt unter 550 g/mol aufweisen.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können für die Komponenten I oder II einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte, aliphatisch 15 ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel



mit  $R_1$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder 20 ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und  
 $R_2, R_3$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei  $R_2$  und 25  $R_3$  gleich oder verschieden sind,

eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß  $R_1$  für Monomere der Komponente I eine Estergruppe enthält.

30 Die Monomeren der Komponente I und II müssen verschieden sein. Exemplarische Kombinationen von Monomeren der Komponenten I und II sind in den Beispielen beschrieben.

Als Monomerbausteine eignen sich auch aliphatisch ungesättigte Monomere, die zumindest eine quartäre Aminofunktion besitzen, wie z.B. 3-Methacryloylaminopropyl-trimethylammoniumchlorid, 2- Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniummethosulfat, 3-Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid, Trimethylvinylbenzyl-ammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyl-dimethylammoniumbromid, 2-Acryloyloxyethyl-trimethylammoniummethosulfat, N,N,N-Trimethylammonium-ethenbromid, 2-Hydroxy-N,N,N-trimethyl-3-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumpropanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniummethan-methylsulfate, N,N-Diethyl-N-methyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniummethan-methylsulfate, 10 N,N,N-Trimethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniummethanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniummethanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniummethan-methylsulfat, N,N,N-triethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)amino]-ammoniummethan.

15

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können auch durch Copolymerisation der Komponenten I und II auf einem Substrat hergestellt werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.

20

Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

30

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die antimikrobiellen Polymere durch Ppropfpolymerisation eines Substrats mit den Komponenten I und II erhalten werden. Die Ppropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, 5 wie die bereits genannten Kunststoffe eingesetzt werden.

Die Oberflächen der Substrate können vor der Ppropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise ist die Aktivierung des Substrats 10 vor der Ppropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammlung, Ozonisierung, elektrische Entladung der  $\gamma$ -Strahlung, eingesetzte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

15 Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170- 400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, 20 vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

Die Aktivierung der Standardpolymeren mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit 25 einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder 30 Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der

Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur

5 Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder  $\gamma$ -Strahlen (z. B. aus einer

Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im

10 allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

Eine Beflammmung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönsheim, Deutschland.

15 Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammmungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammmung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die  
20 Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen behandelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

25 Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit den Komponenten I und II gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Weitere Lösungsmittel sind beispielsweise  
30 Ethanol, Methanol, Methylmethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Lösungen mit Monomerengehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-%

haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1  $\mu\text{m}$  betragen können.

5 Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgebrachten Monomeren (Komponenten) kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzweligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250  
10 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

15 Weiterhin lässt sich eine Ppropfcopolymerisation auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Ppropfpolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiatormolekülen beruht.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten antimikrobiellen Copolymere aus den  
20 Komponenten I und II zeigen auch ohne Ppropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Ppropfung direkt auf der Substratoberfläche angewendet, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich  
25 u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone,  $\alpha$ -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder  $\gamma$ -Strahlung erfolgen.

30

#### **Verwendung der modifizierten Polymersubstrate**

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere zur Herstellung von antimikrobiell

Beispiel 4:

5 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 8 ml Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 70 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzstrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,18 g 5 Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 140 ml n-Hexan 10 gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 4a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von 15 Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  abgefallen.

Beispiel 4b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von 20 Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

25 Beispiel 5:

4 g Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 5 g Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich), 3 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 65 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzstrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand

mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 5a:

5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  abgefallen.

10 Beispiel 5b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

15

Beispiel 6:

4 g Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 4 g Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich), 2,5 g Butylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 65 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzstrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 6a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 6 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 6b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 6 werden in 20 ml einer ~~Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt~~ Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt.

5 Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

## Patentansprüche:

1. Antimikrobielle Copolymeren, erhältlich durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine 5 tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind.

10

2. Antimikrobielle Copolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente II aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

15

3. Antimikrobielle Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente I aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die in ihrer 20 Estergruppe mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert sind.

4. Antimikrobielle Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente I aus Acrylsäureester oder Methacrylsäureestern besteht, die mindestens 25 einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

5. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 30 dadurch gekennzeichnet,

daß für Komponente I und II jeweils durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte aliphatisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel



5        mit     $R_1$ :    Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

10       $R_2, R_3$ :    Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind ,  
eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß  $R_1$  für Monomere der Komponente I eine Estergruppe enthält.

15    6. Antimikrobielle Beschichtung aus antimikrobiellen Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

20    7. Antimikrobielle Beschichtung aus antimikrobiellen Copolymeren nach einem Ansprache 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Copolymerisation als Ppropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

25    8. Antimikrobielle Beschichtung nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Substrat vor der Ppropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammmung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung aktiviert wird.

30    9. Antimikrobielle Beschichtung nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Substrat vor der Ppropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.

10. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymere durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe 5 funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind.

11. Verfahren nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß Komponente II aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß Komponente I aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert sind.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 daß Komponente I aus Acrylsäureester oder Methacrylsäureestern besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
daß für Komponente I und II jeweils durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte aliphatisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel

$$R_1 N R_2 R_3$$

mit  $R_1$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

5  $R_2, R_3$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind,

eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß  $R_1$  für Monomeren der Komponente I eine Estergruppe enthält.

10

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation als Ppropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,

20 dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Ppropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammmung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung aktiviert wird.

25 18. Verfahren nach Anspruch 17,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Ppropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.

30 19. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.

20. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
- 5 21. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
- 10 22. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESES**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts <b>O.Z. 5448-W0</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/02799</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>30/03/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>12/05/1999</b>
Annehmer <b>CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht rech�chierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Annehmer kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

**6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_**

wie vom Annehmer vorgeschlagen

weil der Annehmer selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02799

**A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGS- GEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08F220/34 C08F220/60 C08J7/18  
 A01N33/02 A01N37/12  
 A01N37/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 IPK 7 C08F A01N A61L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 208 016 A (ASAO KOUICHIRO ET AL) 4. Mai 1993 (1993-05-04)  Spalte 1, Zeile 45 -Spalte 2, Zeile 2 Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 26 Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 38 Spalte 5, Zeile 59 -Spalte 6, Zeile 16 * Beispiel 8 (reference example 8) * * Tabelle 5 - sample E * Ansprüche 1,2 --- EP 0 862 858 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 53 -Seite 3, Zeile 29 Ansprüche 1-14 --- -/-/	1-6, 11-16, 21-24  1-24
Y		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist  
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiels oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
2. August 2000	10/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bettels, B
---	---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02799

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 872 512 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 21. Oktober 1998 (1998-10-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 29 -Spalte 13, Zeile 18 Beispiele Ansprüche 1,2,4,5,7,9-22 -----	1-24

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02799

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5208016	A 04-05-1993	EP	0331528	A	06-09-1989
		JP	2036106	A	06-02-1990
		JP	2661241	B	08-10-1997
EP 0862858	A 09-09-1998	DE	19709075	A	10-09-1998
		CA	2231101	A	06-09-1998
		JP	10251350	A	22-09-1998
		NO	980981	A	07-09-1998
		US	5967714	A	19-10-1999
EP 0872512	A 21-10-1998	DE	19715449	A	15-10-1998
		DE	19732586	A	04-02-1999
		DE	19754565	A	10-06-1999
		CA	2234538	A	14-10-1998
		JP	10298320	A	10-11-1998
		US	6001894	A	14-12-1999